

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-088258

(43)Date of publication of application : 29.03.1994

(51)Int.Cl.

C23F 11/00

(21)Application number : 04-238483

(71)Applicant : KOBE STEEL LTD

(22)Date of filing : 07.09.1992

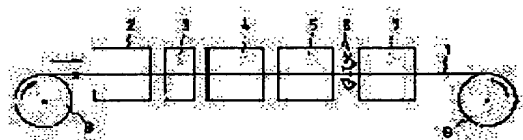
(72)Inventor : HARA TOSHIHISA  
SOEDA MASUMITSU

## (54) TWO-STAGE RUST PREVENTIVE TREATMENT OF COPPER OR COPPER ALLOY

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a two-stage rust preventive treatment method for a copper or copper alloy material which intensifies rubbing at the time of cutting by a slitter and at the time of packaging and obviates the generation of discoloration by providing a main rust preventive with lubricity without degrading its rust preventive effect.

CONSTITUTION: The copper or copper alloy material in the method for subjecting the copper or copper alloy material to the rust preventive treatment is treated with a liquid contg. a rust preventive of a reaction type in a first rust preventive tank 4 and is then treated with a liquid contg. the component of an adsorption type for imparting the lubricity in a second rust preventive tank 5. The liquid contg. the rust preventive of the reaction type may be formed as a liquid contg. 50 to 500ppm benzotriazole deriv. The liquid contg. the component of the adsorption type for imparting the lubricity may be formed as a liquid contg. a nonionic surfactant of a polyether type and alkanol amine. The liquid contg. the rust preventive of the reaction type may be prepd. as a pickling liquid as well.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-88258

(43) 公開日 平成6年(1994)3月29日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

C 2 3 F 11/00

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

A 8414-4K

審査請求 未請求 請求項の数3(全5頁)

(21) 出願番号 特願平4-238483

(22) 出願日 平成4年(1992)9月7日

(71) 出願人 000001199

株式会社神戸製鋼所

兵庫県神戸市中央区臨浜町1丁目3番18号

(72) 発明者 原 利久

山口県下関市長府港町14番1号 株式会社  
神戸製鋼所長府製造所内

(72) 発明者 副田 益光

山口県下関市長府港町14番1号 株式会社  
神戸製鋼所長府製造所内

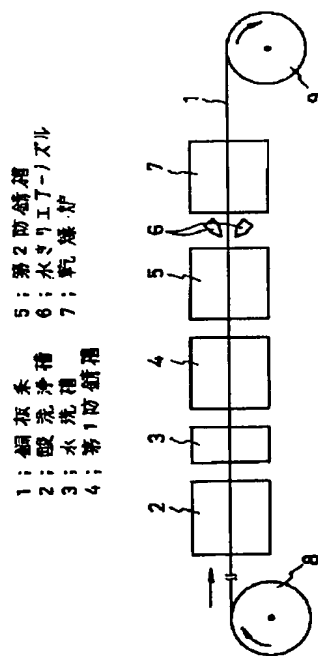
(74) 代理人 弁理士 藤巻 正憲

(54) 【発明の名称】 銅又は銅合金材の2段防錆処理方法

(57) 【要約】

【目的】 主防錆剤の防錆効果を低下させることなく、潤滑性を持たせてスリッターによる切断時及び梱包時の擦りに強くし、変色が発生しない銅又は銅合金材の2段防錆処理方法を提供する。

【構成】 銅又は銅合金材を防錆処理する方法において、前記銅又は銅合金材を、第1防錆槽4において、反応タイプの防錆剤を含む液で処理した後、第2防錆槽5において、吸着タイプの潤滑性を付与する成分を含む液で処理する。この反応タイプの防錆剤を含む液はベンゾトリアゾール誘導体を50～500ppm含む液とすることができ、前記吸着タイプの潤滑性を付与する成分を含む液はポリエーテル系非イオン界面活性剤とアルカノールアミンを含む液とすることができる。また、前記反応タイプの防錆剤を含む液を、酸洗浄液とすることもできる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 銅又は銅合金材を防錆処理する方法において、前記銅又は銅合金材を反応タイプの防錆剤を含む液で処理した後、吸着タイプの潤滑性を付与する成分を含む液で処理することを特徴とする銅又は銅合金材の2段防錆処理方法。

【請求項2】 前記反応タイプの防錆剤を含む液がベンゾトリアゾール誘導体を50～500ppm含む液であり、前記吸着タイプの潤滑性を付与する成分を含む液がポリエーテル系非イオン界面活性剤とアルカノールアミンを含む液であることを特徴とする請求項1に記載の銅又は銅合金材の2段防錆処理方法。

【請求項3】 前記反応タイプの防錆剤を含む液が酸洗浄液であることを特徴とする請求項1又は2に記載の銅又は銅合金材の防錆処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、銅又は銅合金材の変色を防止する銅又は銅合金材の2段防錆処理方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、銅の主防錆剤にはベンゾトリアゾール(BTA)及びトリトリアゾール(TTA)等のトリアゾール類並びにチアゾール類、イミダゾール類及びジオール系等のメルカプタン系のものが使用されている。

【0003】 しかし、これらの主防錆剤のみで処理した銅合金材は、スリッターによる切断時又は梱包時の擦りにより防錆被膜が取れてしまい、その部分より変色を発生することがある。このため、更に一層の防錆効果を高めたものが要望されている。

【0004】 このような要望に添うため、市販の防錆剤は主防錆剤の他に2～3種類の防錆助剤及び潤滑付与剤又は界面活性剤を添加している。このように、防錆助剤、潤滑付与剤又は界面活性剤を添加することによって、防錆効果を向上させている。

【0005】 特開昭50-21947号、特開昭50-21948号には、低分子量ポリマーに、ホスフェート、ポリアクリレート・アクリルアミド、ヒドラジン、ベンゾトリアゾール又はメルカプトベンゾチアゾール等を混合した水系金属の腐食防止剤が提案されている。

【0006】 また、ベンゾトリアゾール溶液に、ポリエステル系可塑剤(特公平3-71517号)又はヒドロキサム酸(特公昭54-410号)等の種々の防錆助剤を添加したのも報告されている。

【0007】 更に、特公平3-43349号においては、銅合金線をベンゾトリアゾール系防錆剤で処理した後、メルカプタン系防錆剤で防錆処理するというように主防錆剤で2段処理することにより、高温多湿等の極悪な材料の雰囲気中で長時間放置しても銅合金線の変色を防止でき

ると報告されている。

【0008】 しかし、市販の防錆剤で処理していてもまだ変色が発生しており、防錆処理技術の向上が望まれている。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、これらの従来の防錆剤で処理しても、未だに変色が発生しており、これらの従来の防錆剤は、防錆効果上、満足できるものではなかった。

10 【0010】 即ち、上述の主防錆剤のみで処理された銅又は銅合金材は、スリッターによる切断時又は梱包時の擦りに弱く、擦られた部分から変色が発生するという問題があった。

【0011】 一方、この擦りによる変色を防止するため、2～3種類の防錆助剤及び潤滑付与剤又は界面活性剤を添加した場合は、これらの擦りに強くするための成分が逆に主防錆剤の防錆効果を低下させるという問題が発生する。

20 【0012】 また、メルカプタン系防錆剤は特有の悪臭を有するだけでなく、水溶液ではエマルジョンとなるため、使用が難しかった。

【0013】 本発明はかかる問題点を鑑みてなされたものであって、主防錆剤の防錆効果を低下させることなく、潤滑性を持たせてスリッターによる切断時及び梱包時の擦りに強くし、変色が発生しない銅又は銅合金材の2段防錆処理方法を提供することを目的とする。

## 【0014】

【課題を解決するための手段】 本発明に係る銅又は銅合金材の2段防錆処理方法は、銅又は銅合金材を防錆処理する方法において、前記銅又は銅合金材を反応タイプの防錆剤を含む液で処理した後、吸着タイプの潤滑性を付与する成分を含む液で処理することを特徴とする。

【0015】 前記反応タイプの防錆剤を含む液としては、ベンゾトリアゾール誘導体を50～500ppm含む液があり、吸着タイプの潤滑性を付与する成分を含む液としては、ポリエーテル系非イオン界面活性剤とアルカノールアミンを含む液がある。

【0016】 また、前記反応タイプの防錆剤を含む液は硫酸などを含む酸洗浄液としてもよい。

## 【0017】

【作用】 本願発明者等は、銅又は銅合金材の防錆剤とその防錆効果について鋭意研究を行った結果、防錆処理材を擦りに強くするための添加成分が擦り部分の変色防止に効果があることを確認すると共に、この添加成分が主防錆剤の防錆被膜形成を阻害していることを見出した。本発明はこのような知見に基いてなされたものである。

【0018】 主防錆剤はベンゾトリアゾール(BTA)、トリトリアゾール(TTA)等のトリアゾール類の外、チアゾール類及びイミダゾール類があるが、これらの主防錆剤は処理材表面の銅成分と化学的に反応し、

生成したキレート化合物が銅表面を覆う。このキレート化合物の層が防錆被膜として洗浄効果を持ち、銅の変化及び変色を防止する。

【0019】一方、防錆処理材を擦りに強くするための成分は、ポリエチレングリコール及びポリプロピレングリコール等の有機高分子又はポリエーテル系非イオン界面活性剤等がある。これらの成分は、キレート化合物層の上又は隙間に吸着層を形成し、防錆被膜を保護する効果を持つ。

【0020】その他、防錆処理材を擦りに強くするものとしては、潤滑油や作動油のベースとなるエチレンオキサイド誘導体等の潤滑性を持つ成分、並びにポリエステル系可塑剤（特公平3-71517号）、エポキシ系可塑剤（特公平3-71516号）及びフタル酸系可塑剤（特公平3-71515号）なども有効である。しかし、防錆被膜を保護する効果を高くし過ぎると、めっき、化成処理、はんだ付け及びボンディング等の後工程で洗浄が難しくなるといふ問題点が生じることがある。

【0021】前述の如く、主防錆剤と潤滑性を持つ成分を混合して処理したものは、主防錆剤単独の処理剤に比して擦りなし部分は変色しやすく、擦り部分は変色し難い。このため、潤滑成分は防錆被膜を擦りから守るといふ利点はあるが、逆に主防錆成分と銅表面の化学反応を阻害する。そこで、本発明においては、主防錆剤と潤滑成分をわけて2段階防錆処理する。

【0022】図1は本発明方法の一例を示す防錆処理ラインの模式図である。繰り出しロール8に装着された銅又は銅合金板の条材1のコイルからこの条材1が巻き解かれて酸洗浄槽2に供給される。条材はこの酸洗浄槽2にて酸洗された後、水洗槽3により水洗され、その後第1防錆槽4に供給される。条材1はこの第1防錆槽4により反応タイプ的主防錆剤により処理されてその表面にキレート状の防錆被膜が形成される。

【0023】その後、条材1は第2防錆槽5に供給され、この第2の防錆槽5において、吸着タイプの潤滑成分を含む防錆剤により処理される。

【0024】このように、2段に分けて処理するため、吸着タイプの潤滑成分が反応タイプ的主防錆剤により銅又は銅合金材の表面に作られるキレート状の被膜に形成を阻害することなく、良好な防錆効果が得られる。

【0025】また、第2段目の処理によりキレート状防錆被膜の外に、その隙間及び表面を覆って保護する潤滑層が順次形成されるので、スリットによる切断時及び梱包時に擦りを受けても剥がれることがない強い防錆被膜が形成される。その後、条材1は水切りエアーノズル6により表面の水分が吹き飛ばされ、次いで乾燥炉7により乾燥された後、巻取りロール9に巻取られる。

【0026】主防錆剤、例えばベンゾトリアゾールの濃度は少量でも効果はあるが、50～500ppmが望ましい。反応タイプの防錆剤を含む液中のベンゾトリアゾールの濃

度は50ppm未満で防錆効果が弱い。一方、500ppmを超えると、処理ムラを生じることがあるし、これ以上濃度を高くしても防錆効果はあまり向上しないからである。

【0027】通常は、図1に示すように、酸洗浄ラインにおいて酸洗した後、水洗を行ってから防錆処理を行うが、現行の防錆処理ラインにおいて2段階処理を行うスペース、装置がない場合は防錆槽4前の水洗層3又は酸洗浄槽2に主防錆剤を添加しても良い。防錆被膜はキレート状被膜であり、酸洗浄の効果を低下させることはない。また、銅と一旦反応し防錆被膜を形成すると、この防錆被膜は水洗で除去されない。

【0028】実際に、反応タイプの防錆剤を酸洗浄槽に添加することによって防錆効果の向上が確認された。但し、酸洗浄後に十分な水洗を行うことと、吸着タイプの潤滑性を付与する成分を含む液での処理により酸成分（硫酸根など）が表面に残らないようにすることが必要である。

【0029】酸洗浄及び水洗した銅又は銅合金条材をまず主防錆剤を含む液により処理した後、潤滑性を付与する成分を含む液で処理することによって、優れた防錆効果を持つ銅又は銅合金条材が得られる。

【0030】潤滑性を付与する成分、例えばポリエチレングリコールは10～100ppm程度添加することが望ましい。濃度が低すぎると潤滑性を付与する効果が低下し、逆に濃度が高すぎると、この成分が表面に付着し過ぎて除去が難しくなると共に、吸着性が高くなるため、高温高温の環境で結露を起こしやすくなるからである。

【0031】また、この潤滑性を付与する成分を含む液中に同時に主防錆剤及び防錆助剤を添加してもよい。防錆助剤としてはアルカノールアミン、ほう酸塩、カルボン酸類、多価アミン、有機酸やそれらの誘導体などがある。

【0032】吸着タイプの潤滑性を付与する成分を含む液がポリエーテル系非イオン界面活性剤とアルカノールアミンを含む液である場合に、特に良好な潤滑性をもつ銅又は銅合金条材が得られる。ポリエーテル系非イオン界面活性剤は潤滑性を持つと共に、表面張力が低いいため表面を均一に処理でき、更に揮発性が低く水溶液中で安定であるという効果がある。また、アルカノールアミンは洗水性があると共に、液をpH6～9に保つ緩衝作用があり、防錆被膜の構造を安定化させる効果がある。

【0033】上述のように防錆処理を2回に分け、被処理材にまず反応タイプ的主防錆剤でキレート状被膜をつけ、次に吸着タイプの潤滑成分を含む防錆剤で2段に処理することによって、変化及び変色しにくい銅又は銅合金材料を得ることが可能となる。

【0034】

【実施例】

実施例1

リン青銅に対し、常法によりアルカリ脱脂洗浄及び酸洗

浄を順次行った。その後、ベンゾトリアゾール濃度300ppmの水溶液に5秒間浸漬し、次にポリエチレングリコール濃度30ppm、トリエタノールアミン濃度300ppm、カプリル酸濃度100ppmの水溶液（70℃）に5秒間浸漬し、乾燥した。

【0035】上記方法にて防錆処理した製品は、亜硫酸ガス試験及び湿潤サイクル試験において変色が発生せず、防錆効果は良好であった。

【0036】更に、擦られた部分の防錆効果を調査するため、スリッター工程を通し、擦りを加えた材料について同様の変色促進試験を行った。その結果、この実施例1の材料は表面に潤滑性があるため、スリッター後でも変色が発生しなかった。

【0037】但し、亜硫酸ガス試験は、亜硫酸ガス濃度10ppm、温度40℃で湿度80%RHの雰囲気中に防錆処理した板をつるし、15時間後の変色状況で評価した。

【0038】また、湿潤サイクル試験は、JIS C 0028に準じて温湿度組み合わせサイクル試験を240時間行った。防錆効果の評価試験材について、外観観察及び顕微鏡観察と光沢測定を行い、評価した。

【0039】これらの亜硫酸ガス試験及び湿潤サイクル\*

\*試験による防錆効果の評価試験結果を下記表1に示す。但し、この亜硫酸ガス試験材及び湿潤サイクル試験材の判定基準は以下のとおりである。

【0040】試験方法；

(1) 外観観察

目視で変色の有無を確認する。

【0041】(2) 点状変色発生数

顕微鏡（50倍）で50μm以上の点状変色発生数を測定し、点状変色発生密度（個/mm<sup>2</sup>）を求める。

【0042】(3) 光沢度測定

鏡面反射率を45°で圧延方向に平行に測定する（JIS Z 8741）。

【0043】評価方法；目視で顕著な変色が認められるもの（点状変色が成長し、全面変色となっているもの）を×、顕著な変色は認められないが、顕微鏡観察により50μm以上の点状変色が0.02個/mm<sup>2</sup>以上観察されるもの及び光沢度が15%以上低下したものを△、点状変色の発生数が0.02個/mm<sup>2</sup>未満であり、光沢度の低下が15%未満のものを○で示した。

【0044】

【表1】

		亜硫酸ガス試験結果		湿潤サイクル試験結果		総合評価
		擦りなし部	擦り部分	擦りなし部	擦り部分	
実 試 例	1	○	○	○	○	○
	2	○	○	○	○	○
	3	○	○	○	○	○
比 較 例	1	○	×	○	×	×
	2	△	△	△	△	△
	3	○	△	○	△	△

【0045】実施例2

Cu-Ni-Si系銅合金に対し、常法によりアルカリ脱脂洗浄及び酸洗浄を順次行った。その後、イミダゾール濃度100ppm、カプリル酸濃度50ppmの水溶液に5秒間浸漬し、次にジクロロヘキシルアミン濃度30ppm、ポリアクリル酸塩濃度30ppm、ベンゾトリアゾール濃度50ppmの水溶液（70℃）に5秒間浸漬し、乾燥した。

【0046】実施例3

リン青銅に対し、常法によりアルカリ脱脂洗浄及び水洗を順次行った。その後、ベンゾトリアゾール濃度100ppmを添加した酸洗浄中で5秒間洗浄し、次に水洗後、ポリエチレングリコール濃度30ppm、トリエタノールアミン濃

度300ppm、ベンゾトリアゾール濃度50ppmの水溶液（70℃）に5秒間浸漬し、乾燥した。

【0047】上記実施例2、3にて防錆処理した製品は、亜硫酸ガス試験及び湿潤サイクル試験において変色が発生せず、防錆効果は良好であった。

【0048】比較例1

リン脱酸銅に対し、常法によりアルカリ脱脂洗浄及び酸洗浄を順次行った。その後、ベンゾトリアゾール濃度30ppm、トリエタノールアミン濃度300ppm水溶液（70℃）に5秒間浸漬し、乾燥した。

【0049】上記方法にて防錆処理した製品は亜硫酸ガス試験及び湿潤サイクル試験において変色が発生せず、

7

防錆効果は良好であったが、潤滑性がないためスリッター後の材料で変色が発生した。

#### 【0050】比較例2

リン脱酸銅に対し、常法によりアルカリ脱酸洗浄及び酸洗浄を順次行った。その後、ベンゾトリアゾール濃度300ppm、ポリエチレングリコール濃度30ppm、トリエタノールアミン濃度300ppmの水溶液（70℃）に5秒間浸漬し、乾燥した。

【0051】上記方法にて防錆処理した製品は、比較例1の製品よりも亜硫酸ガス試験及び湿潤サイクル試験において変色しやすかった。

#### 【0052】比較例3

リン脱酸銅に対し、常法によりアルカリ脱脂洗浄及び酸洗浄を順次行った。その後、ベンゾトリアゾール濃度300ppmの水溶液に5秒間浸漬し、次に、エチルメルカプタン濃度30ppmのエマルジョン溶液に5秒間浸漬し、乾燥した。

【0053】上記方法にて、防錆処理した製品は亜硫酸ガス試験及び湿潤サイクル試験において変色が発生せず、防錆効果は良好であったが、潤滑性がないためスリッター後の材料で変色が発生した。

#### 【0054】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、防錆処理を2回に分け、被処理材にまず反応タイプの主防

8

錆剤でキレート状防錆被膜をつけ、次に吸着タイプの潤滑剤で処理する。このため、吸着タイプの潤滑成分が、反応タイプの主防錆剤によって銅表面に作られるキレート状被膜の形成を阻害することなく、良好な防錆効果が得られる。

【0055】更に、キレート状防錆被膜とその隙間及び表面を覆い保護する潤滑層が順次形成されているためスリッターによる切断時及び梱包時の擦りに強い防錆被膜となっている。

【0056】これにより銅又は銅合金条材に発生していた変色が減少し、品質の信頼性を向上させることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明方法による防錆処理法の一例を説明する防錆処理ラインの模式図である。

#### 【符号の説明】

- 1；銅又は銅合金板条材
- 2；酸洗浄槽
- 3；水洗槽
- 4；第1防錆槽
- 5；第2防錆槽
- 6；水切りエアノズル
- 7；乾燥炉

【図1】

